

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-173612

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/38
H01M 4/02
H01M 4/62
H01M 10/40
// H01M 4/74

(21)Application number : 10-342907

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 02.12.1998

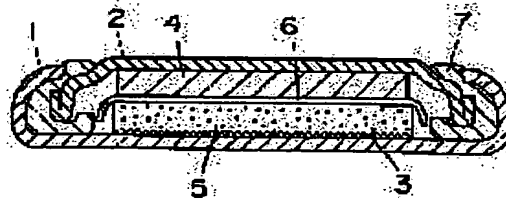
(72)Inventor : NAKAMOTO TAKAYUKI
SHIMAMURA HARUNARI
NITTA YOSHIAKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high capacity, and to improve reduction in discharge capacity with a cycle through the formation of a negative electrode by fixing and electrically jointing composite particles by covering a particle of only an Si phase or an Si phase particle with a solid solution, including Si by a carbonaceous material which includes fibered carbon.

SOLUTION: A negative electrode material molded pole 5 is integrally molded on a current collector 3 arranged at the inside bottom of a cell case 1, a metallic lithium positive electrode 4 is arranged/sealed on it via a porous separator 6, and a nonaqueous electrolyte by means of dissolving lithium salt in an organic solvent is injected to obtain a nonaqueous electrolyte secondary battery. The negative electrode material is formed by fixing a particle, including Si by a carbonaceous material of 5 to 80 wt.%, the particle including Si is composed of composite particles, by covering one or more Si phase particles with a solid solution or an intermetallic compound, including Si or a particle of only an Si phase, the carbonaceous material is fixed in less than 10 to 100% of the surface area of the particle, and fibered carbon having d_{002} of 3.35 to 3.70 Å, a length of 1 to 20 μm and a diameter not more than 0.5 μm is desirably included by 1 to 20% with respect to the entire negative electrode material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-173612
(P2000-173612A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テロート (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/62		4/62	Z 5 H 0 1 7
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9
// H 0 1 M 4/74		4/74	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-342907
(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998.12.2)

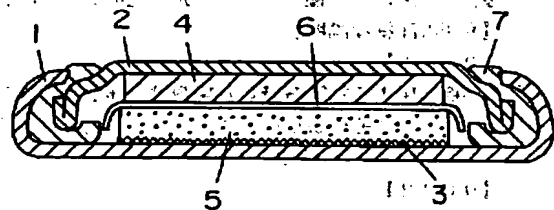
(71) 出願人 000005821 松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 中本 貴之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 島村 治成 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその負極材料

(57) 【要約】
【課題】 高容量、かつサイクルによる放電容量の低下
が改善された非水電解質二次電池用負極材料を提供す
る。

【解決手段】 Si粒子、もしくは、1または2以上のSi
相粒子がSiを含む固溶体又は金属間化合物の相によっ
て少なくとも部分的に被覆された粒子であって、その粒子
の一部、もしくは全面が、繊維状炭素を含む炭素質で固
定化され、かつ、それらの粒子間がその繊維状炭素によ
って電気的に接合されていることにより、高容量、かつ
サイクルによる放電容量の低下が改善される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si相粒子をSiを含む固溶体又は金属間化合物の相によって少なくとも部分的に被覆した複合粒子、あるいはSi相のみからなる粒子があり、前記粒子の表面の一部、もしくは全面には、繊維状炭素が固定して配されており、かつ、これらの粒子間が前記繊維状炭素によって電気的に接合されている非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】 複合粒子内には1または2以上のSi相粒子が存在する請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】 Siを含む粒子の全表面積の10%以上、100%未満が、繊維状炭素を含む炭素質で固定化されている請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項4】 繊維状炭素は、 d_{002} が3.35Å~3.70Åであり、長さが1μm以上、20μm以下であり、直径が0.1μm以上、0.5μm以下の繊維状である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項5】 繊維状炭素以外の炭素質が含まれる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項6】 繊維状炭素を含んだ炭素質の量は、負極材料全体に対して、5重量%以上、80重量%以下の範囲である請求項5記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項7】 繊維状炭素を含んだ炭素質中の繊維状炭素は、負極材料全体に対して1重量%以上、20重量%以下の範囲である請求項5記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項8】 リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水系電解質と、請求項1~7のいずれかに記載された負極材料を用いた負極とを備えた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池の、とくにその負極材料にSiを用いた場合の容量の向上やサイクル特性の向上に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信機器、携帯電子機器の発展に大きく貢献しているリチウムイオン二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度を有している。負極材料として、活物質であるリチウム金属を用いれば、エネルギー密度は最も優れるが、充電時にデンドライトが析出し、セパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあり、安全性に問題があった。

【0003】また、析出したデンドライトは比表面積が大きいため反応活性が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に欠いた固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなった。電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが充放電効率を低下させる要因と

なっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いた電池は、安全性、およびサイクル寿命が短くなるという欠点があった。

【0004】現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素質材料を使用し実用化に至っている。しかし、炭素質材料として黒鉛を用いた場合、その理論容量は372mAh/gとなり、Li金属単体の理論容量の10分の1程度に過ぎず、高容量の点で満足できる水準ではない。

【0005】高容量化を可能にする負極活物質として、Si、Sn、Al等が挙げられる。特にSiの充電・放電の理論容量は、4200mAh/g(9800mAh/cm³：比重2.33)と大きい。実際、Siの電気化学的評価を、例えば導電剤としてAB（アセチレンブラック）を、結着剤としてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を混合した試料電極を用い、リチウム塩を含む有機電解質中で金属リチウムを対極とする試験セルで行うと、サイクルの初期において3000mAh/g以上の可逆容量が得られ、高容量密度を有することが知られている。

【0006】また、炭素質材料より高容量の材料として、特開平7-240201号公報に、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が、他には、特開平9-63651号公報に、ホタル石型構造の珪化物が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような、炭素質材料よりも高容量の材料の候補は種々あるが、それぞれ以下に示すような課題を有している。

【0008】Si単相からなる負極材料は、Liの吸蔵・放出に際し、粒子全体としてLi濃度の異なる相が混在する粒子、すなわち不均一相から成る粒子となり、それらの相同士の体積が上記のごとく大きく異なるため、異相境界に大きな応力歪が生じ、亀裂が発生して粒子全体として微細化が進行する。その結果、導電剤との接触が得られない微細粒子とが生じ、電気化学的な反応に関与できない粒子の増大を招く。

【0009】また、Si粒子が電気化学的なLiの吸蔵に伴い大きく膨張すると、接触している周囲の導電剤のアセチレンブラックはその膨張を吸収できるが、Si粒子が電気化学的なLiの放出に伴い大きく収縮すると、膨張を吸収していた周囲の導電剤はSi粒子の収縮量と同等の変位に対する復元力が弱いので、Si粒子と接触状態を維持することが困難になり、Si粒子と導電剤との接触が得られにくくなる。その結果、電気化学的な反応に関与できない粒子の増大を招く。

【0010】これらの理由で、Si単相からなる負極材料は、実用上満足できるサイクル寿命特性が得られないという問題があった。

【0011】一方、Si単相とは異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物やホタル石型構造の珪化物は、実用上満足できるサイクル寿命特性を有する負極材料として

それぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。これらの材料は、充放電時の電気化学的なLiの吸蔵・放出が格子間位置で起こるため、元の結晶相の骨格を崩すことなく、粒子全体としてはLi濃度に応じて相転移しない相から成る金属間化合物である。

【0012】Liの吸蔵・放出に伴う元の結晶相の体積変化は、2倍以内の膨張収縮しか起こらないため、異相境界に応力歪がほとんど生じず、Si単相からなる負極材料と比べて、上記の珪化物活物質粒子の微細化はほとんど起こりにくい。この点では、珪化物の方が、Si単相からなる負極材料と比べ、サイクル寿命特性ははるかに良好となる。

【0013】しかし、上記珪化物活物質粒子も2倍以内ではあるが若干膨張収縮するため、前記活物質粒子が電気化学的なLiの放出に伴い収縮すると、その体積変化はSi単相からなる負極材料よりはるかに少ないがSi単相の場合と同様の理由で、導電剤との接触状態を維持することが困難になり、前記活物質粒子と導電剤との接触性が若干低下する粒子が充放電を繰り返すうちに生じてくる。その結果、電気化学的な反応に関与できない粒子の増大を招き、サイクル寿命特性は劣化してしまう。

【0014】しかも、これらの珪化物材料の理論容量は、Si単相の半分以下であり、高容量化を志向する上で炭素質材料よりは高容量ではあるものの、Si単相からなる負極材料ほど高容量化を図ることができない。

【0015】本発明は、Si相粒子をSiを含む固溶体又は金属間化合物の相によって少なくとも部分的に被覆した複合粒子、あるいはSi相のみからなる粒子を、非水電解質二次電池用負極材料に用いた場合に、前記負極材料が、電気化学的なLiの吸蔵・放出に伴い膨張収縮を繰り返しても、負極材料粒子と導電剤との接触状態を良好に維持し、充放電サイクル寿命特性を向上させるような負極材料を提供することを目的とする。

【0016】本発明は、Si相粒子を、Siを含む固溶体又は金属間化合物の相によって少なくとも部分的に被覆した複合粒子、あるいはSi相のみからなる粒子を、非水電解質二次電池用負極材料に用いた場合に、前記複合粒子、あるいはSi相のみからなる粒子の表面の一部、もしくは全面には繊維状炭素が固定して配されており、これらの粒子間が前記繊維状炭素によって電気的に接合されているものである。これにより、前記粒子が電気化学的なLiの吸蔵・放出に伴い膨張収縮を繰り返しても、前記各粒子と導電剤との接触状態を良好に維持し、充放電サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0017】また、繊維状炭素以外の炭素質材料を含んでも良く、この場合繊維状炭素を含んだ炭素質材料の量は、負極材料全体に対して、5重量%以上、80重量%以下の範囲であり、前記複合粒子、あるいはSi相のみからなる粒子の全表面積の10%以上、100%未満が、繊維状

炭素を含む炭素質で固定化されていることによって達成されたものである。

【0018】具体的に本発明による繊維状炭素としては、負極材料全体に対して1重量%以上、20重量%以下の範囲であり、 d_{002} が3.35Å~3.70Åであり、長さが1μm以上、20μm以下であり、直径が0.1μm以上、0.5μm以下の柔軟性のある細い糸状であることによって達成されたものである。

【0019】Si相粒子をSiを含む固溶体又は金属間化合物の相によって少なくとも部分的に被覆した複合粒子では、Si相粒子の表面を微細化が起こりにくい珪化物で被覆することで、被覆層の珪化物が、電気化学的なLiの吸蔵・放出に伴って起こるSi相粒子の結晶構造変化すなわち大きな体積変化を拘束することができ、Si相粒子の微細化を抑制することができる。

【0020】これにより、高効率な電気化学反応系を実現することができ、充放電サイクルの進行時の容量劣化の少ない高容量負極材料が得られる。しかし、依然、粒子全体として起こる充放電に伴う膨張・収縮を完全に排除することはできず、接触している周囲の導電剤のアセチレンブラックはその膨張を吸収できるが、粒子が電気化学的なLiの放出に伴い収縮すると、膨張を吸収していた周囲の導電剤は粒子の収縮量と同等の変位に対する復元力が弱いので、粒子と接触状態の維持が困難になり、粒子と導電剤との接触が得られにくくなる。

【0021】そのため、導電剤としては、高い電気伝導性、高い保液性を有しているのは勿論のこと、粒子の膨張を吸収し、粒子が収縮しても接触を保つことができる機能を有することが重要である。導電剤として、カーボンブラック、人造黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素等いろいろ挙げられるが、鋭意検討した結果、その中でも上記の性質を有している繊維状炭素が好ましい。

【0022】繊維状炭素は、従来のアセチレンブラックや人造黒鉛と比較して、形状が柔軟性のある細い糸状であるため、粒子との接触点を多くすることができる。特に粒子が球状に近い形状の場合、粒子と炭素材料との接触は、炭素材料が例えば鱗片状であると点接触しかしない。しかし、繊維状炭素では球の周りを繊維が密着することで線接触することが可能で、活物質粒子と導電剤との接触点を多くすることができる。これは、本発明者らが鋭意検討した結果、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用いて観察確認が可能である。

【0023】また、繊維状炭素は、従来のアセチレンブラックや人造黒鉛と比較して、マクロ的な変位に対する復元力が大きい。これは本発明者らが鋭意検討した結果、一定径を有した粉体加圧容器において、一定の圧力(1000kg/cm²)で加圧後、圧力を開放した時の戻り量を測定すると、(表1)のごとく、繊維状炭素はアセチレンブラックや鱗片状人造黒鉛に比べ、約2~40倍の復元率を有することで確認し得る内容であった。

【0024】

【表1】

導電剤	気相成長繊維状炭素	アセチレンブラック	鱗片状人造黒鉛
※復元率	80~80%	20~30%	2~5%

【0025】※復元率=(加圧後の粉末の高さ/加圧前の粉末の高さ)×100%

【0026】前記粒子を繊維状炭素で固定化すると、上記のように、粒子との接触点を多くすることができ、マクロ的な変位に対する復元力が大きい。前記粒子が電気化学的なLiの放出に伴い収縮するとき、粒子と繊維状炭素とが接触状態を維持している頻度が従来に比べ非常に多く、粒子と導電剤との接触が良好な状態で保たれる。その結果、電気化学的に孤立した粒子は増加せず、実用上満足できるサイクル寿命特性を発揮できる。

【0027】本発明に用いられる繊維状炭素は、その形状が塑性変形できるような弾性力を有していなければ、従来のアセチレンブラック等の炭素材料と同様に、前記粒子との接触点が少なくなり、かつマクロ的な変位に対する復元力が小さいため、脆性的なウイスキー状の繊維状炭素は好ましくない。

【0028】本発明に用いられる繊維状炭素には、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、また気相成長炭素繊維等があるが、何れを用いてもよい。気相成長炭素繊維は、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維と比較して、高い黒鉛化性を有し、電子伝導性が良好であるため、特に気相成長炭素繊維が好ましい。

【0029】繊維状炭素は、有機物質の熱分解により作られる炭素だけで実質的に構成された繊維状のものである。特に好ましい気相成長炭素繊維は、気体とした炭化水素を高温で熱分解して炭素繊維を製造し、それを1000℃以上の温度で熱処理したものである。

【0030】繊維状炭素は、 d_{002} が3.35Å~3.70Åであることから、電子伝導性が良好である物性を有し、長さが1μm以上、20μm以下であり、直径が0.1μm以上、0.5μm以下であることから、凝集しにくく分散制が良好である物性を有する。これにより、粒子間を良好に電気的に接合することができ、すべての粒子に電気化学反応を付与するための電子伝導ネットワークを構築することができる。

【0031】繊維状炭素を含む炭素質は、粒子の全表面積の10%以上、100%未満と接触しているのが良い。これは、本発明者らが鋭意検討した結果、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子式プローブによる精密分析(EPMA)等を用いて観察確認が可能である。接触面積が10%未満の場合、その接触頻度が少なすぎるため、上記の、繊維状炭素を導電剤に用いることによる接触点の増大と大きな復元力を活用する本発明の効果が現れにくく、好ましくない。接触面積が100%の状態は、粒子の全表面を完全に被覆した状態のことであるが、この状態を繊維状炭素を

含む炭素質を用いて作ることは不可能である。

【0032】粒子表面を繊維状炭素を含む炭素質で固定化する方法としては、結着剤を用いる方法、圧縮剪断応力を利用して粉体同士が互いに摩擦で生じる熱で粒子表面の融合を起こし粉体をコンポジット化する、いわゆるメカノケミカルな方法、気相中に分散された粉体同士が互いに接触するとき生じる摩擦帯電を利用して表面吸着を行う方法等、何れの方法でもよい。

【0033】繊維状炭素以外の炭素とは、カーボンブラック、人造黒鉛、メソフェーズカーボン小球体のような易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素等、いずれが少なくとも1種類以上である。

【0034】繊維状炭素を含む炭素質の含有率は、負極材料全体に対して、5重量%以上、80重量%以下の範囲であることが好ましい。炭素質の含有率が5重量%未満の場合、粒子体積に対する炭素質の体積が少なすぎるため、粒子間に十分な電子伝導性を与えられず、電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっており、実用上満足できるサイクル寿命特性が得られない。また炭素質の含有率が80重量%を超える程多くなると、粒子の体積に対する炭素質の体積が多すぎるため、体積あたりの容量を高めることができない。

【0035】繊維状炭素は、その層間にLiイオンを吸蔵・放出することが電気化学的にできるので、電子伝導性に加えて負極の容量にも寄与することができ、そのためにはX線回折測定により、 d_{002} が3.35Å以上、3.70Å以下であることが好ましい。 d_{002} が3.35Å未満の繊維状炭素は製造が困難であり、3.70Åを超えると電子伝導性が低下するため、導電剤としては適していない。繊維状炭素の長さは、1μm以上20μm以下が良い。

【0036】その理由は、繊維状炭素の長さが1μm未満と短い場合、粒子間の電気的な接合が良好でなく、すべての粒子に電気化学反応を付与するための電子伝導ネットワークを構築することができず、充放電容量が小さくなる。また繊維状炭素の長さが20μmを超えると、繊維状炭素同士が絡みあって凝集するため、粒子に対する繊維状炭素の分散性が良好ではなく、粒子と繊維状炭素との接触点が少なくなる。そのため、電気化学反応に関与できない粒子ができ、充放電容量が小さくなる。

【0037】繊維状炭素の直径は、0.1μm以上0.5μm以下が好ましい。繊維状炭素の直径が0.1μmより小さいと、製造が困難である。また、繊維状炭素の直径が0.5μmを超えると、細い糸状の繊維状炭素の割合が減少

し、長さ方向を含む面より直径方向を含む面の方が粒子と接触しやすくなるが、直径方向を含む面は柔軟性がありなく、平面に近い状態なため、本発明の接触点を多くする効果が現れにくく好ましくない。繊維状炭素の長さ直径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 等を用いて観察確認が可能である。

【0038】粒子の表面を固定化する繊維状炭素を含む炭素質中の繊維状炭素の含有率は、負極材料全体に対して1重量%以上、20重量%以下であることが好ましい。繊維状炭素の含有率が負極材料全体に対して1重量%未満の場合、前記粒子の体積に対する繊維状炭素の体積が少なすぎるため、粒子と繊維状炭素との接触点は少なく、上記の繊維状炭素を導電剤に用いることによる、接触点の増大と大きな復元力を活用する本発明の効果が現れにくく、好ましくない。繊維状炭素の含有率が負極材料全体に対して20重量%を超える程多くなると、前記粒子のかさ密度が繊維状炭素のかさ密度より3~10倍近く大きいため、体積あたりの容量を高めることができない。

【0039】Si粒子、もしくは、1または2以上のSi相粒子がSiを含む固溶体又は金属間化合物の相で少なくとも部分的に被覆された複合粒子は、粒子全体の平均粒径が0.1 μ m以上、50 μ m以下であり、複合粒子中のSi相粒子が占める比率が5重量%以上、99重量%以下である。この複合粒子はSi相粒子1つを含むものでも、あるいは複数のSi相粒子を含むものでもよく、複合粒子中のSi相粒子の平均粒径は0.01 μ m以上、40 μ m以下であることが好ましい。またSi相粒子を被覆する「Siを含む固溶体又は金属間化合物」は、Siと、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素とから構成することができる。

【0040】本発明の非水電解質二次電池における負極材料としては、Si粒子、もしくは、1または2以上のSi相粒子がSiを含む固溶体又は金属間化合物の相で少なくとも部分的に被覆された粒子の部分、もしくは全面が、負極材料全体に対して1重量%以上、20重量%以下の繊維状炭素のみで固定化された負極材料、あるいはSi粒子、もしくは、1または2以上のSi相粒子がSiを含む固溶体又は金属間化合物の相で少なくとも部分的に被覆された粒子の部分、もしくは全面が、負極材料全体に対して1重量%以上、20重量%以下の繊維状炭素と、それを含む全炭素質の含有率が負極材料全体に対して5重量%以上、80重量%以下となるような繊維状炭素以外の炭素質とで固定化された負極材料のうち、いずれの負極材料を用いてもよい。

【0041】本発明の非水電解質二次電池における正極材料としては、リチウムを含有する遷移金属化合物を用いることができる。その例は、 $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_2$ 又は $\text{LiM}_2\text{M}'_2\text{O}_4$ (式中、 $0 \leq x, y \leq 1$ 、MとM'はそれぞれBa, Co, Ni, Mn, C

r, Ti, V, Fe, Zn, Al, In, Sn, Sc, Yの少なくとも1種)で示される化合物である。ただし、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化合物およびそのLi化合物、ニオブ酸化合物およびそのLi化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物、活性炭、活性炭炭繊維等といった、他の正極材料を用いることも可能である。

【0042】リチウムイオン二次電池の電解質は、一般にリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水系電解質である。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等が例示され、1種もしくは2種以上を使用することができる。

【0043】有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭酸エステル類が好ましい。ただし、カルボン酸エステル、エーテルをはじめとする他の各種の有機溶媒も使用可能である。

【0044】セパレーターは、正極・負極の間に設置した絶縁体としての役割を果たす他、電解質の保持にも大きく寄与する。通常は、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはその両者の混合布、ガラスフィルターなどの多孔体が一般に使用される。

【0045】
【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0046】非水電解質二次電池用負極材料と負極の評価に用いた負極試験について説明する。図1に示されるR2016サイズ (直径20.0mm、総高1.6mm) のコイン型試験セルを作製して、負極材料の充放電容量等の電気化学的特性を測定して評価した。

【0047】図1において、ステンレス鋼板製のセルケース1およびカバー2間はポリプロピレン製ガスケット7を介して液密気密にシールされている。

【0048】負極材料成型極5は、セルケース1の内底面に溶接されたステンレス鋼製エキスパンドメタルからなる集電体3と一体成型されている。カバー2内面には円板状金属リチウム極4が圧着されている。

【0049】負極材料成型極5と金属リチウム極4との間は微孔性ポリプロピレン膜からなるセパレータ6により隔離され、極間、負極材料成型極5およびセパレータ6内に有機電解液が含まれている。

【0050】本発明における1または2以上のSi相粒子がSiを含む固溶体又は金属間化合物の相で少なくとも部分的に被覆された粒子には、Ni-52wt%Si合金を使用した。この複合粒子は、断面をSEMで調べたところ、母相が NiSi_2 相であり、その中にSi相粒子が存在する組織を有していた。

【0051】負極材料成型極5は、本発明における負極

材料粉末95重量%に対し、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量%を混合した合剤の所定量を集電体3上に一体成型した。セルケース1内に成型された負極材料成型極5を80℃で十分に減圧乾燥したのち、試験セルを組み立てる。

【0052】有機電解液としてはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との等体積混合溶媒に電解質である溶質の六フッ化リン酸リチウムを1mol/l溶解させたものを用いた。

【0053】試験セルは、一般的なコイン型リチウム一次電池例えばCR2016型の二酸化マンガ・リチウム電池の二酸化マンガ正極を負極材料の試験極に置き換えた構造である。

【0054】試験セルの充放電は、充電および放電とも電流密度0.5mA/cm²の定電流で、まず0Vになるまで充電した後、3Vになるまで放電する。このような条件で充放電を繰り返した。

【0055】各実施例において放電容量は、Si相のみからなる粒子または複合粒子と導電剤の炭素質とを両方合わせた容量で計算し、mAh/cm³の単位(電気を負極板の面積と負極材料層の厚みから算出した体積で割った単位)で示す。

【0056】各実施例においてサイクル寿命(%)は、(300サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100で示す。

【0057】(実施例1)粒子表面を固定化する、繊維状炭素を含む炭素質が、繊維状炭素を含まない炭素質と比べて、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。繊維状炭素として、d₀₀₂値が3.40Å程度、長さが10μm程度、直径が0.25μm程度のものを使用した。

【0058】

【表2】

種類	負極粒子組成	炭素材料	放電容量(mAh/cm ³)		サイクル寿命(%)
			初期サイクル	300サイクル	
試料 No.1	Ni-52wt%Si	繊維状炭素 5wt%+人造黒鉛 5wt%	855	804	94
試料 No.2	Si		1178	271	23
比較例1	Ni-52wt%Si	アセチレンブラック 10wt%	827	729	88
比較例2	Si		1110	78	7
比較例3	Ni-52wt%Si	人造黒鉛 10wt%	870	781	90
比較例4	Si		1200	85	7
比較例5	人造黒鉛	人造黒鉛	500	400	80

【0059】(表2)で、負極材料は、負極活物質粒子85重量%に対し、炭素材料10重量%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量%とを混合した構成となっている。(表2)より、本発明に係るSiを含む活物質粒子は、比較例5の従来の人造黒鉛のみに比べ、初期サイクルの放電に関して高容量となっている。

【0060】特に、1または2以上のSi相粒子がSiを含む固溶体又は金属間化合物の相で少なくとも部分的に被覆された粒子(Ni-52wt%Si)では、サイクル寿命は導電剤としていずれの炭素材料を用いても、従来の人造黒鉛のみに比べ良好となっており、高効率な電気化学反応系を実現することができ、充放電サイクルの進行に伴う、充放電容量劣化の少ない高容量負極材料が得られている。

【0061】また、本発明に係るSiを含む活物質粒子表面を固定化する炭素材料に繊維状炭素が含まれるとき、試料No.1,2のように、サイクル寿命は比較例1~4と比べ良好となっていることがわかる。特にSi単相からなる負極材料では、黒鉛系ほど充分でないが比較例2,4よりもサイクル寿命を大きく改善することができた。これは、繊維状炭素を導電剤に用いることによる接触点の増大と大きな還元力を活用する本発明の効果が現れている。

【0062】次に、繊維状炭素が粒子間を電気的に接合している効果を確かめるため、試料No.1の構成からなる負極材料を作製する際、混練を十分に行った成型極と、混練をほとんど行わなかった成型極とを試験した。その結果、混練を十分に行った成型極は試料No.1の結果であったが、混練をほとんど行わなかった成型極は、繊維状炭素が粒子間を電気的に接合することができないため、初期サイクルの放電容量が420mAh/cm³と小さく、すべての粒子に電気化学反応を付与できるための電子伝導ネットワークを構築することができなかった。このことから、繊維状炭素が粒子間を電気的に接合させることが不可欠であることがわかる。なお繊維状炭素として、d₀₀₂値が3.40Å程度、長さが10μm程度、直径が0.25μm程度のものを使用した。d₀₀₂値が3.35Å~3.70Åであり、長さが1μm以上20μm以下であり、直径が0.1μm以上、0.5μm以下の範囲である場合においても、本実施例と同様の結果を得た。

【0063】(実施例2)実施例1で用いたSi相のみからなる粒子または複合粒子と、繊維状炭素を含む炭素質との接触頻度が、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。十分に混練した負極成型極では、接触頻度は該負極材料に対する繊維状炭素を含む炭

素質の含有量に比例する。繊維状炭素として、 d_{002} 値が3.40Å程度、長さが10 μm 程度、直径が0.25 μm 程度のものを使用した。負極材料は、前記粒子と炭素材料合わせて95重量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5

重量%から成る。

【0064】

【表3】

種類	負極粒子組成	接触頻度(%)	炭素質の含有率(wt%)	放電容量(mAh/cm ²)		サイクル寿命(%)
				初期サイクル	300サイクル	
試料 No.3	Ni-52wt%Si	10	5	885	804	91
試料 No.4	Si			1200	258	21
試料 No.5	Ni-52wt%Si			521	475	91
試料 No.6	Si	99	80	876	281	32
比較例 6	Ni-52wt%Si			427	171	40
比較例 7	Si			583	11	2
比較例 8	Ni-52wt%Si	99	90	472	414	88
比較例 9	Si			600	238	40

【0065】粒子の表面積の5%が接触している比較例6, 7では、10%以上、100%未満の接触頻度である試料No.3~No.6と比べ、初期の放電容量が小さく、しかもサイクル寿命もかなり悪い。このことより、接触頻度が10%未満の場合、すなわち含有する炭素質が5重量%未満の場合、粒子間に十分な電子伝導性を与えられず、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これが初期容量と充放電効率を低下させる要因となっており、実用上満足できるサイクル寿命特性が得られないことがわかる。

【0066】また、比較例8, 9のように、含有する炭素質が80重量%を越えると、Ni-52wt%Siの場合、炭素質のサイクル寿命の小ささが影響し、本発明例と比べ若干サイクル寿命は小さくなる。またSiの場合、Ni-52wt%Siとは逆で、炭素質のサイクル寿命の大きさが影響し、全体としてサイクル寿命特性は本発明例と比べ若干大きくなる。

【0067】しかし、比較例8, 9とも粒子の体積に対

する炭素質の体積が多すぎるため、体積あたりの容量を高めることができないことがわかる。なお繊維状炭素として、 d_{002} 値が3.40Å程度、長さが10 μm 程度、直径が0.25 μm 程度のものを使用した。また、 d_{002} 値が3.35Å~3.70Åであり、長さが1 μm 以上、20 μm 以下であり、直径が0.1 μm 以上、0.5 μm 以下の範囲である場合においても、本実施例と同様の結果を得た。

【0068】(実施例3)次に、本発明で用いる繊維状炭素の物性値(d_{002} 値、長さ、直径)の変化が、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。負極材料は、実施例1で用いたSi相のみからなる粒子または複合粒子85重量%に対し、繊維状炭素5重量%、人造黒鉛5重量%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量%とを混合した構成となっている。まず始めに、 d_{002} 値について評価した結果を表4に示す。

【0069】

【表4】

種類	負極粒子組成	d_{002} (Å)	放電容量(mAh/cm ²)		サイクル寿命(%)
			初期サイクル	300サイクル	
試料 No.7	Ni-52wt%Si	3.35	860	807	94
試料 No.8	Si		1186	270	23
試料 No.9	Ni-52wt%Si	3.5	861	802	94
試料 No.10	Si		1172	271	23
試料 No.11	Ni-52wt%Si	3.7	844	784	93
試料 No.12	Si		1161	252	22
比較例 10	Ni-52wt%Si	3.9	428	169	40
比較例 11	Si		582	13	2

【0070】(表4)より、 d_{002} 値が3.70Åを越えると、繊維状炭素の電子伝導性が低下するため、粒子間に十分な電子伝導性を与えられず、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、繊維状炭素の長さ・直径ともにどのような大きさのものを用いても、初期放電容量は比較例10, 11のように本発明例と比べ少なくなり、サイクル寿命もかなり悪くなった。

よって、 d_{002} 値として3.35Å以上3.70Å以下の繊維状炭素を用いることが好ましいとわかった。

【0071】次に、繊維状炭素の長さ・直径の変化が、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。用いる繊維状炭素の d_{002} 値は3.40Å程度とする。結果を(表5)に示す。

【0072】

【表5】

種類	負極粒子組成	直径(μm)	長さ(μm)	放電容量(mAh/cm ²)		サイクル寿命(%)
				初期サイクル	300サイクル	
試料 No. 13	Ni-52wt%Si	0.1	1	862	808	94
試料 No. 14	Si			1184	274	23
試料 No. 15	Ni-52wt%Si	0.5		859	808	94
試料 No. 16	Si			1181	270	23
比較例 12	Ni-52wt%Si	1		483	390	81
比較例 13	Si			623	69	11
試料 No. 17	Ni-52wt%Si	0.1	20	852	799	94
試料 No. 18	Si			1172	269	23
試料 No. 19	Ni-52wt%Si	0.5		850	792	93
試料 No. 20	Si			1170	257	22
比較例 14	Ni-52wt%Si	1		484	378	81
比較例 15	Si			601	62	10
比較例 16	Ni-52wt%Si	0.1	0.1	412	169	41
比較例 17	Si			518	21	4
比較例 18	Ni-52wt%Si	0.5		405	162	40
比較例 19	Si			507	77	3
比較例 20	Ni-52wt%Si	1		392	153	39
比較例 21	Si			503	16	3
比較例 22	Ni-52wt%Si	0.1	30	379	151	40
比較例 23	Si			498	15	3
比較例 24	Ni-52wt%Si	0.5		374	135	36
比較例 25	Si			492	15	3
比較例 26	Ni-52wt%Si	1		363	113	31
比較例 27	Si			481	13	3

【0073】(表5)より、繊維状炭素の長さが1μm未満と短い場合、粒子間の電気的な接合が良好でなく、すべての粒子に電気化学反応を付与できるための電子伝導ネットワークを構築することができず、電気化学反応に関与できない粒子ができ、比較例16～21のように初期サイクルの放電容量はかなり小さくなった。また、繊維状炭素の長さが20μmを越えると、繊維状炭素同士が絡みあって凝集するため、前記粒子に対する繊維状炭素の分散性が良好ではなく、粒子と繊維状炭素との接触点が少ないため、電気化学反応に関与できない粒子ができ、比較例22～27のように初期サイクルの放電容量はかなり小さくなった。また、繊維状炭素の直径が0.5μmを越えると、細い糸状の繊維状炭素の割合が減少し、長さ方向を含む面より直径方向を含む面の方が前記粒子と接触しやすくなるが、直径方向を含む面は柔軟性があまりなく、平面に近い状態なため、本発明の接触点を多くする効果が現れにくく、比較例12～15のように初期放電容量、サイクル寿命ともに若干小さくなっ

た。なお、繊維状炭素5重量%、人造黒鉛5重量%としたが、負極材料全体に対する繊維状炭素を含む炭素質の含有量が、5重量%以上、80重量%以下の範囲であり、炭素質中の繊維状炭素の含有率が、負極材料全体に対して1重量%以上、20重量%以下の範囲である場合においても、本実施例と同様の結果を得た。

【0074】(実施例4) 繊維状炭素を含む炭素質中の繊維状炭素の含有率が、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。繊維状炭素として、 d_{002} 値が3.40Å程度、長さが10μm程度、直径が0.25μm程度のものを使用した。負極材料は、実施例1で用いたSi相のみからなる粒子または複合粒子45重量%に対し、繊維状炭素を含む炭素質材料50重量%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量%とを混合した構成となっている。

【0075】

【表6】

種類	負極材料組成	繊維状炭素の含有率 (%)	放電容量 (mAh/cm ²)		サイクル寿命 (%)
			初期サイクル	300 サイクル	
試料 No. 21	Ni-52wt%Si	1	667	614	92
試料 No. 22	Si		1006	215	21
試料 No. 23	Ni-52wt%Si	10	627	594	95
試料 No. 24	Si		911	227	25
試料 No. 25	Ni-52wt%Si	20	572	549	96
試料 No. 26	Si		805	231	29
比較例 28	Ni-52wt%Si	0.1	670	587	88
比較例 29	Si		1110	77	7
比較例 30	Ni-52wt%Si	50	483	433	90
比較例 31	Si		601	180	30

【0076】(表6)より、炭素質中の繊維状炭素の含有率が、負極材料全体に対して1重量%以上、20重量%以下の範囲である本発明例では、Ni-52wt%Si粒子については、サイクル寿命がいずれも92%以上を示し、Si粒子についてはサイクル寿命がいずれも21%以上を示し、サイクル寿命特性は共に良好となった。

【0077】繊維状炭素の含有率が負極材料に対して1重量%未満の場合、比較例28のようにNi-52wt%Si粒子では、繊維状炭素による接触点の増大と大きな復元力を活用する本発明の効果が現れにくくとも、Liの吸蔵・放出に伴う基の結晶相の体積変化は2倍以内の膨張収縮しか起こらないため、本発明例と比べサイクル寿命は若干悪くなった。

【0078】一方Siでは、Liの吸蔵・放出に伴う体積変化はNi-52wt%Si前記粒子に比べ大きな膨張収縮であるため、前記粒子の体積に対する繊維状炭素の体積が少なすぎ、繊維状炭素を用いることで接触点の増大と大きな復元力を活用する本発明の効果が現れにくい場合、比較例29のように、本発明例と比べ充放電容量の低下は甚だしかった。比較例30、31では、いずれもサイクル寿命は良好となったが、前記粒子の体積に対する炭素質の体積が多すぎるため、体積あたりの容量を高めることができず、本発明例と比べ初期の放電容量は少なかった。

【0079】なお、繊維状炭素を含む炭素質材料を50重量%用いるとしたが、5重量%以上、80重量%以下の範囲である場合においても、本実施例と同様の結果を得た。また、繊維状炭素のみで固定化された負極材料においても、表6の本発明例及び比較例と同様の傾向が得ら

れた。また、本実施例ではSi相のみからなる粒子、あるいはSi相粒子を被覆した粒子を用いた場合について示したが、Siの他にZnを用いた場合についても同様の効果が得られた。

【0080】

【発明の効果】Si粒子、もしくは、1または2以上のSi相粒子がSiを含む固溶体又は金属間化合物の相によって少なくとも部分的に被覆された粒子であって、その粒子の一部、もしくは全面が、繊維状炭素を含む炭素質で固定化され、かつ、それらの粒子間がその繊維状炭素によって電気的に接合されていることにより、前記粒子が電気化学的なLiの吸蔵・放出に伴い膨張収縮を繰り返しても、前記粒子と導電剤との接触状態を良好に維持し、充放電サイクル寿命特性が改善された非水電解質二次電池用負極材料とそれら負極を備えた非水電解質二次電池を提供できる。

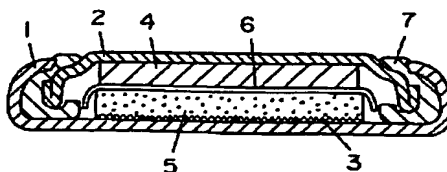
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質二次電池用負極の評価用試験セルの断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 カバー
- 3 集電体
- 4 金属リチウム極
- 5 負極材料成型極
- 6 セパレータ
- 7 ガスケット

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 芳明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA04 BB01 BB15 BC02 BC05
BD02 BD03 BD04
5H014 AA02 AA04 CC01 CC07 EE05
EE07 HH01 HH06
5H017 AA03 AS10 BB11 EE06 HH01
HH03 HH05
5H029 AJ05 AK03 AL01 AL11 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ16
DJ12 DJ15 DJ16 EJ04 HJ01
HJ05 HJ07 HJ12